

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

53-053583(43)Date of publication of application : **16.05.1978**

(51)Int.Cl.

**B01D 15/08
// G01N 31/08**(21)Application number : **51-128584**(71)Applicant : **MITSUBISHI CHEM IND LTD**(22)Date of filing : **26.10.1976**(72)Inventor : **SHINPO TAKUJI**(54) **SEPARATING METHOD DISPLACEMENT CHROMATOGRAPHY**

(57)Abstract:

PURPOSE: To separate each component of a liquid mixture effectively by connecting several towers packed with solid adsorbing material in series and by continuing the outlet of the final tower to the inlet of the first tower so as to make possible circulation of a liquid to be treated, by transferring continuously the adsorption zone of each component, and by supplying raw material and extracting each component periodically.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53—53583

⑪Int. Cl.²
B 01 D 15/08 //
G 01 N 31/08

識別記号

⑫日本分類
13(7) B 625
113 F 21

庁内整理番号
7404—4A
7115—49

⑬公開 昭和53年(1978)5月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭置換クロマトグラフ法による混合液の分離法

相模原市上溝7丁目22番7号

⑮特 願 昭51—128584

⑯出 願 人 三菱化成工業株式会社

⑰出 願 昭51(1976)10月26日

東京都千代田区丸の内二丁目5
番2号

⑱発 明 者 新保卓而

⑲代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

置換クロマトグラフ法による混合液の分離法

2 特許請求の範囲

- (1) 2種以上の成分を含む原料混合溶液を固体吸着剤を充填した塔を使用して置換クロマトグラフ法により吸着帯を移動させることにより各成分を分離する方法において、固体吸着剤を充填した複数本の塔を直列に接続し、最後の塔の出口と最初の塔の入口とを配管接続して被処理溶液を循環できるようにし、この管には組成検出器を設け、また原料混合溶液を供給する原料供給管と各成分に富む溶液を取出す成分取出管をそれぞれ分岐配管し、各塔には脱着剤を供給する脱着剤供給管を設け、更に各塔には再生液を供給する管と廃液を排出する管を設けてなる装置を用い、
- (1) 任意の塔に原料混合溶液を供給して各成分を吸着させ、次に脱着剤を通液して吸着帯を押出して次々と塔を移動し循環させな

がら混合溶液の吸着帯の内部にある成分に富む先端部と他成分に富む後尾部の組成分布を形成させること。

- (2) 吸着帯が通過してある塔の出口より次の塔への接続配管部を流通する溶液が脱着剤に変化した後、脱着剤の供給を次の塔へ直接供給するように切換え、その後該塔と次の塔の接続を閉じて塔出口を解放して該塔を再生すること。
- (3) 再生済みの塔は、吸着帯の先端部が前の塔の出口に達する時期、即ち前の塔の出口液が固体吸着剤層通過液より混合溶液に変化する時期以前に前の塔の出口液を該塔に受取り、流通するように切換えて接続すること。
- (4) 前記組成検出器により通過する混合溶液の成分割合を検知して各成分取出管より各成分に富む混合液の一部を抜き取り、且つ原料混合溶液に等しい組成の液が供給管の分岐部を通過する時期の近傍において上記抜

出量の和に相当する量の原料混合溶液を供給すること。

- (4) 以上により吸着帯の移動は連続的であり、原料供給及び各成分抜出は周期的に実施することを特徴とする置換クロマトグラフ法による混合液の分離法。

3 発明の詳細な説明

本発明は2種以上の成分を含む原料混合溶液を固体吸着剤を充填した塔を使用して置換クロマトグラフ法により、各成分を分離する方法に関するものである。

従来より、2種以上の成分を含む原料混合溶液より各成分を分離する方法としては、アルミナ、シリカゲル等の吸着剤、多孔性合成吸着剤或いはイオン交換樹脂等を用いるクロマトグラフ法が知られている。

クロマトグラフ法には溶離展^開法と置換展^開法が知られており、溶離展^開法は吸着剤を再生する必要が無い代りに吸着帯を移動する距離が長くなればなる程吸着帯の所望成分のピークが

つぶれて濃度が低い液しか取得できない。

これに対して置換展^開法は吸着帯をより強力な選択性を有する吸着物を使用して既吸着物を脱離置換しながら進めて行く方法で、分離希望混合溶液に対して適当な吸着剤、脱着液、再生液を選択するならば、前法に比して初期溶離液と吸着帯溶離液との間および吸着帯溶離液と脱着液と間に鮮鋭な境界を形成することができる。そのために吸着帯の移動距離が長くなつても吸着帯の長さは略一定で、その間に吸着帯中に分離希望混合溶液の各成分の組成比を形成することができる。これを塔出口においていくつかの部分に分けて溶離液を分取することが知られている。

例えばイオン交換樹脂塔を用い溶離展開法にて各種の金属イオンを分離する方法に於いてはイオン交換樹脂の各金属イオンに対する選択性、または脱着剤の各イオンに対する選択性を利用して、混合溶液中に^濃在する各イオンを分離するが、性質が類似しているイオン間の分離は、

非常に多系列のイオン交換樹脂塔を用いる必要があり、特に同位体の分離の場合等はそれらの化学的、物理的性質が極めて類似しているため吸着帯の移動距離を非常に大きくしなければイオン交換樹脂を用いて分離することは難しい。

又、各種吸着剤を用いて溶離展開法にて有機化合物の異性体の分離を行う場合等も工業的有利には行い得なかつた。そこで本発明者は固体吸着剤を用いて、置換クロマトグラフ法による分離について鋭意検討した結果、以下に述べる方法により効果的に分離が可能なることを見出し本発明を完成させた。

即ち、本発明は2種以上の成分を含む原料混合溶液を固体吸着剤を充填した塔を使用して置換クロマトグラフ法により吸着帯を移動させることにより各成分を分離する方法において、固体吸着剤を充填した複数本の塔を直列に接続し、最後の塔の出口と最初の塔の入口とを配管接続して被処理溶液を循環できるようにし、この管には組成検出器を設け、また原料混合溶液を供

給する原料供給管と各成分に富む溶液を取出す成分取出管をそれぞれ分岐配管し、各塔には脱着剤を供給する脱着剤供給管を設け、更に各塔には再生液を供給する管と廃液を排出する管を設けてなる装置を用い、

- (1) 最初の塔に原料混合溶液を供給して各成分を吸着させ、次に脱着剤を通液して吸着帯を押出して次々と塔を移動し循環させながら混合溶液の吸着帯の内部にある成分に富む先頭部と他成分に富む後尾部の組成分布を形成させること。
- (2) 吸着帯が通過してある塔の出口より次の塔への接続配管部を流通する溶液が脱着剤に変化した後、脱着剤の供給を次の塔へ直接供給するように切り換え、その後該塔と次の塔の接続を閉じて塔出口を開放して該塔を再生すること。
- (3) 再生済みの塔は、吸着帯の先頭部が前の塔の出口に達する時期、即ち前の塔の出口液が固体吸着物層通過液より混合溶液に変化する

時期以前に前の塔の出口液を該塔に受取り、流通するように切換えて接続すること。

(イ) 前記組成検出器により通過する混合溶液の成分割合を検討して各成分取出管より各成分に富む混合液の一部を抜取り、且つ原料混合溶液に等しい組成の液が供給管の分岐部を通過する時期の近傍において上記抜出管の和に相当する量の原料混合溶液を供給すること。

(ロ) 以上により吸着帯の移動は連続的であり、原料供給及び各成分抜出は周期的に実施することを特徴とする置換クロマトグラフ法による混合液の分離法に関するものである。

本発明で用いられる固体吸着剤としては、アルミナ、シリカゲル、活性白土、多孔性合成吸着剤或いはイオン交換樹脂等が挙げられ、処理しようとする対象物により適宜選択されるが、本発明に於いては特にイオン交換樹脂塔を用いて金属イオンを分離する際優れた効果を奏する。

即ち本発明で固体吸着剤としてイオン交換樹脂を用いた場合、そのイオン交換樹脂は処理さ

れる金属イオンの種類によつて異なるが一般的には強酸性または弱酸性イオン交換樹脂が用いられ、通常は水素型の強酸性イオン交換樹脂が用いられる。

その際種々の金属イオンの分離が可能であるが、アルカリ金属、アルカリ土類金属等からのLiの分離、混合希土類からの各希土類の分離、特に一般の分離方法では分離が困難な同位体の分離、例えば ^{235}U と ^{238}U の分離や、 ^7Li と ^6Li の分離等に好適である。

また、その際用いられる脱着剤としては、用いるイオン交換樹脂に対し、分離しようとする金属イオンより吸着性の強い金属の水溶性化合物が挙げられるが、 ^7Li と ^6Li の分離、 ^{235}U と ^{238}U の分離や希土類の分離の場合一般的にはNa、K等のアルカリ金属やMg、Ca、Sr、Ba等のアルカリ金属の水溶性化合物、例えば水酸化物、ハロゲン化水素酸塩、硝酸塩、硫酸塩等の無機酸塩、ギ酸塩、酢酸塩等の有機酸塩が用いられる。

また、再生剤としては塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸が挙げられ、通常0.5～3規定の濃度で用いられる。

また、最後の塔より得られる液の組成は、例えば金属イオンや同位元素同志の分離の場合サンプリング後質量分析計、原子吸光法分析等で測定することができる。

本願方法に於いては吸着帯の長さは常に一定に移動しているから数サイクルの循環で吸着帯中の各成分の分布が定常になつた後、吸着帯を溶離液の流出量と液組成の関係を検量線求めておけば、1サイクル毎に溶離液の組成を分析しなくても、前記検量線に従つて、吸着帯の先頭部通過時より一定時間毎に溶離液の一部を分離取得すればよい。

また、本発明に於いては使用済の固体吸着剤を再生し、次の処理に用いるため、略連続的に処理をするためには少くとも3本の固体吸着剤充填塔が必要であるが分離効率を上げるために各々の塔を更に数本にすることも可能である。

次に本発明の原理と実施態様の一例を図1により説明する。

第1図の1、2、3、4はH型強酸性陽イオン交換樹脂を充填した交換塔である。

まず原料液貯槽2よりポンプ30、バルブ21を経て交換塔1に原液($\text{CH}_3\text{COO}^+\text{Li}$ と $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Li}$ の混合水溶液($^6\text{Li} : ^7\text{Li} = 9.7 : 92.3$))を一定流速で導入する。

この時 Li^+ イオンは樹脂のHイオンと交換され、交換塔1からの流出液は酢酸となりバルブ13を経て脱液貯槽33に脱出される。

(以下 CH_3COO をAc、酢酸をHAcと略記する。)

交換塔1が略交換し終る時は流出液はHAcより LiAc に切換わるから此の直前にバルブ13を閉じ、バルブ5及びバルブ14を開き、再生液のイオン交換樹脂の充填された交換塔2を通してHAcを33へ排出するよう切換える。且一方ではバルブ21を閉じ、バルブ9を開き原料液より脱着剤(CaAc_2)の供給に切換える。この際、流量は一定である。

この操作により交換塔1に吸着していた($^6\text{Li} + ^7\text{Li}$)⁺は入口より次第に Ca^{++} で交換されるため、($^6\text{Li} + ^7\text{Li}$)⁺の吸着した吸着帯は次第に押出され交換塔1の出口端を吸着帯が通過した後交換塔2に次第に移動する。交換塔1の樹脂は($^6\text{Li} + ^7\text{Li}$)⁺の吸着帯が次第に減少し Ca の吸着帯が増加し、遂に($^6\text{Li} + ^7\text{Li}$)⁺の吸着帯は塔2に移動を完了する。その直後バルブ5及びバルブ7を閉じ、バルブ10を開くと9-1-5を流して供給された CaAc_2 が10を経て直接塔2に供給され、交換塔1は流通系より外れる。交換塔1は此の後適当な時間にバルブ17を開き、再生液貯槽27より2.0規定の塩酸を17-1-13の配管で流通して再生し、イオン交換樹脂は再生液の H^+ 型となり、再生液の CaCl_2 水溶液はバルブ13を経て廃液貯槽33に廃水される。

一方主操作を行つている交換塔2は25-26-10-2-14の経路で CaAc_2 を供給して HAc を排出しつつ($^6\text{Li} + ^7\text{Li}$)⁺の吸着帯を移

動しているが交換塔2の出口に此の吸着帯が到達すると排出 HAc 中に($^6\text{Li} + ^7\text{Li}$) Ac が現れてくるのでその以前にバルブ14を閉じ、バルブ6及びバルブ5を開き、再生液のイオン交換樹脂の充填された交換塔3を経過して流通するよう接続し($^6\text{Li} + ^7\text{Li}$)⁺の吸着帯の受取りを開始する。かくて交換塔1-交換塔2の状態は交換塔2-交換塔3の接続した状態に移される。以下同様の操作を繰返し交換塔3-交換塔4に操作を移動する。交換塔4の次にはバルブ8-組成検出器24の経路により交換塔4-交換塔1の状態を経て、再び交換塔1-交換塔2の状態に戻つて来る。此の間次々に接続される交換塔は切離された後接続される迄の間に再生剤を別途流通し再生して H^+ 型樹脂の状態にして置くことが必要である。

さて此のような操作を続行し、押出液を連続に流しながら($^6\text{Li} + ^7\text{Li}$)⁺吸着帯を移動していると吸着帯の内部それぞれに ^6Li と ^7Li との同位元素の比に差異が生じてくる。即ち吸着帯

の先端部は ^7Li が多くなり後端部は ^6Li が多くなり、その中間はその位置にしたがつて中間の組成を示す。その中間の或点では原料液中の同位元素比に等しい点も存在する。移動距離が或程度以上になると一定の組成分布の曲線が得られ先端部には99.9%の ^7Li が存在する部分があり後端部には9.5% ^6Li の存在する部分がある。このような状態になつた後吸着帯が交換塔4より交換塔1へ移動する間において組成検出器により吸着帯の位置特に先端部の位置を知り、丁度分岐管を通過する液が吸着帯の先端が通過する時期(この時期は溶離液が HAc から LiAc に変化する点でありpHメータにより検出する。)にバルブ22を一定短時間開いて吸着帯前部液(99.9%の $^7\text{LiAc}$)を採取し、又此の時点より推定して吸着帯後部液が通過すると推定される時点でバルブ23を一定短時間開いて9.5% $^6\text{LiAc}$ を一部分採取する。

なお、後尾部液が通過する時期は予じめ流出量と液組成との関係を求めておくことにより知

り得る。

一方、この両者の一定採取液量の和に相当する量の原料液($^6\text{Li} + ^7\text{Li}$) Ac を原料液貯槽よりポンプ30、バルブ21を経て、丁度分岐管を通過する液が原料液組成に等しいと推定される時点の近傍において注入する。吸着帯の長さは此の操作により一定に保たれる。

以上の操作を繰返して行うことにより、原料貯槽の($^6\text{Li} + ^7\text{Li}$) Ac は夫々 $^7\text{LiAc}$ および $^6\text{LiAc}$ に分離可能である。

前記の操作に於いて、廃液貯槽に廃出される酢酸は水酸化カルシウムと反応させることにより酢酸カルシウムとし、溶離剤として循環使用することができる。

又、再生剤として用いる HCl 水溶液は余剰に用いるため再生処理の後半にそのまま流出してくる HCl 水溶液は次の再生の際の初期に再使用できる。

本発明は次の優れた効果を奏する。

(a) 数本の塔を直列に接続し、かつ最後の塔の

出口を最初の塔の入口に接続するため、再生時でも、吸着帯を移動する操作は中断することなく行い得る。

即ち、バルブの切換えを自動的に行えば略無人運転が可能である。

- (b) 原料供給及び製品抽出を塔接続部の配管中の或特定分岐管で行うので吸着帯通過の時刻及び時間さえ正確に測れば一定組成の液の供給及び抽出が自由にできる。一定流量の液で行うので抽出時間を調節することで製品純度の調節が可能であり、調節法が容易である。
- (c) 従来法のように中間純度の分離物を系外に取り出すことがなく目的製品と廃棄物に完全分離が可能で取扱が容易である。
- (d) 供給を連続操作の液組成が略等しい所へ行うために吸着帯の先端部から後尾部までの分離した組成比の分布をほとんど乱すことなく原料供給、製品採取が可能であるから、一回毎にクロマト的展開をする必要は無く、その点少量の移動量で十分な分離度が得られる。

塔に Li^+ の吸着体を受ける様に接続し、押出液 0.2 N CaAc_2 を第1塔の塔頂より流量 18.6 L/hr で供給し、第1塔より第2塔へ吸着帯を移動した。約9時間で第1塔は Ca^{++} 型となり、第2塔は Li^+ 型となつた。そこで第1塔は切離し、第2塔の塔頂より押出液の供給を開始し、且第3塔での Li^+ 吸着帯の受取を開始した。以下上記の操作を繰返して9時間毎に塔を次々と切換え吸着帯を移動した。切離しを終了した塔は 2 N HCl で流量 20 L/hr で再生を行つておき、次の受取を●つようにした。

この操作を繰返し、のべ塔数約80本移動(約1ヶ月連続作業)を続けたところ、吸着帯の内部の Li^+ の同位元素比は先端部で $^7\text{Li}/^6\text{Li} = 99.95/0.05$ 後尾部で $^7\text{Li}/^6\text{Li} = 4.5/95.5$ となつた。そこで塔4より塔1への移動の時に、組成検出器で吸着帯の先端位置を確認しながらバルブ22を開いて丁度、前端部の LiAc 液を3.2 L (抽出時間10.32分) 採取し、又後端部液通過時バルブ23を開いて後端部

逆に言えば同じ長さの塔を使用した場合大量の分離物が得られる。

- (e) 分離の程度を高める必要がある時は循環時間を変更することにより自由に採取物の純度は高めることができる。

等の利点がある。

次に本発明の詳細な実施の態様を実施例により説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

イオン交換塔としては塔径80 mm 高さ4 m のアクリル製塔4本を使用し、充填物としてはダイイオンPK240-X20 (三菱化成製) の粒径50 ~ 100 μ ツシュを3.5 m 充填した。

先ず原料液 0.2 N LiAc ($^6\text{Li} : ^7\text{Li} = 7.7 : 92.3$) を再生済H⁺型にしたイオン交換樹脂塔の第1塔に流量 18.6 L/hr で供給開始し、9時間で略第1塔に Li^+ の吸着帯を形成せしめた。

次いで原料液の供給を中止し、再生済の第2

LiAc 液を 0.27 L (抽出時間0.87分) 採取し、又中間部の $^7\text{Li}/^6\text{Li} = 92.3/7.7$ に相当すると推定される時点(前端部通過後4.0時間後)に原料液 0.2 N LiAc を 3.47 L 系の流量に大きな影響を及ぼさない時間の間に注入した。

抽出した前端液を分析したところ $^7\text{Li}/^6\text{Li} = 99.91/0.09$ が得られ、又後端液では $^7\text{Li}/^6\text{Li} = 4.90/95.10$ が得られた。

そこで吸着帯を4塔サイクルで移動し、吸着帯が第4塔より第1塔へ移る各周期毎に前端液、後端液を抽出し、それに見合ひ液量の原料液を補給しながら運転を続行した。

一週間を経過するも吸着帯の分布は殆ど変化せず、前端液として $^7\text{Li}/^6\text{Li} = 99.9/0.1$ 以上の液が得られ後端液として $^7\text{Li}/^6\text{Li} = 5.0/95.0$ 以下の液が得られた。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施の態様の1例を示す装置の略図であり、図中、1、2、3、4は固体吸着剤充填塔、5、6、7、8、9、10、11、

12、13、14、15、16、17、18、
19、20、21、22、23は開閉バルブ、
24は液組成検出器、25は脱着剤貯槽、27
は再生剤貯槽、29は原液貯槽、26、28、
30はポンプ、31は前端液貯槽、32は後端
液貯槽、33は廃液貯槽である。

出 願 人 三菱化成工業株式会社

代 理 人 弁 理 士 長 谷 川 一

ほか/名

水 / 図

